

Takaoki et al
Filed 1/9/04
Q79092

10f1

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月20日
Date of Application:

出願番号 特願2003-011084
Application Number:

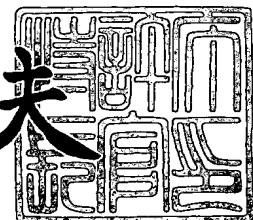
[ST. 10/C] : [JP2003-011084]

出願人 住友化学工業株式会社
Applicant(s):

2003年12月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3104671

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155234

【提出日】 平成15年 1月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

【氏名】 高沖 和夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亭

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

)
【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

)

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属化合物、付加重合用触媒成分、付加重合用触媒および付加重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記成分（a）～（c）を接触させてなる化合物であって、成分（a）1モル当たりの成分（b）の接触処理量が0.1～8モルであり、成分（a）1モル当たりの成分（c）の接触処理量が0.5～8モルである化合物。

（a）：下記一般式〔1〕で表される化合物



（b）：下記一般式〔2〕で表される化合物



（c）：下記一般式〔3〕で表される化合物



（上記一般式〔1〕～〔3〕において、M¹は元素の周期律表の第12～15族の金属原子を表し、rはM¹の原子価を表し、L¹は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基または炭化水素オキシ基を表し、L¹が複数存在する場合は複数あるL¹は互いに同じであっても異なっていてもよく、Tは元素の周期律表の第15族または第16族の非金属原子を表し、sはTの原子価を表し、R¹は電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基を表し、R¹が複数存在する場合は複数あるR¹は互いに同じであっても異なっていてもよく、nは2または3であり、Jは元素の周期律表の第14族の非金属原子を表し、R²は炭化水素基を表し、R²が複数存在する場合は複数あるR²は互いに同じであっても異なっていてもよい。）

【請求項 2】

成分（b）のTが、窒素原子または酸素原子である請求項1に記載の化合物。

【請求項 3】

成分（b）のR¹がハロゲン化炭化水素基である請求項1または2に記載の化合物。

【請求項 4】

成分（b）がフッ素化フェノールである請求項1～3いずれかに記載の化合物。

【請求項5】

フッ素化フェノールがペンタフルオロフェノールである請求項4に記載の化合物。

【請求項6】

成分（a）のM¹がビスマス原子である請求項1～5のいずれかに記載の化合物。

【請求項7】

成分（c）のJがケイ素原子である請求項1～6いずれかに記載の化合物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載の化合物よりなる付加重合用触媒成分。

【請求項9】

請求項8に記載の付加重合用触媒成分と、第3～11族もしくはランタノイド系列金属化合物（B）を接触させてなる付加重合用触媒。

【請求項10】

請求項8に記載の付加重合用触媒成分と、第3～11族もしくはランタノイド系列金属化合物（B）と、有機アルミニウム化合物（C）を接触させてなる付加重合用触媒。

【請求項11】

第3～11族もしくはランタノイド系列金属化合物（B）が、メタロセン系金属化合物である請求項9または10に記載の付加重合用触媒。

【請求項12】

請求項9～11のいずれかに記載の付加重合用触媒を用いる付加重合体の製造方法。

【請求項13】

付加重合体がオレフィン重合体である請求項12記載の付加重合体の製造方法。

【請求項14】

オレフィン重合体がエチレンと α -オレフィンとの共重合体である請求項 1 3
記載の付加重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属化合物、該金属化合物からなる付加重合用触媒成分、該付加重合用触媒成分を用いてなる付加重合用触媒および付加重合体の製造方法に関する。
。

【0002】

【従来の技術】

ポリプロピレンやポリエチレン等のオレフィン重合体は、機械的性質、耐薬品性等に優れ、またそれらの特性と経済性とのバランスが優れていることにより、包装分野をはじめ多くの分野に用いられている。これらのオレフィン重合体の製造に用いられる付加重合用触媒としては、従来、主として三塩化チタンや四塩化チタンなどの第4族金属化合物を用いて得られた固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物に代表される第13族金属化合物とを組み合わせた、従来型固体触媒（マルチサイト触媒）が用いられてきた。ところが、近年、従来型固体触媒により製造される付加重合体よりもベタツキが少なく、強度に優れる付加重合体が得られる付加重合用触媒として、メタロセン錯体やハーフメタロセン錯体などのメタロセン錯体類などからなる触媒成分と、アルミノキサンやトリ（n-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどの活性化用助触媒成分とを接触してなる、いわゆるシングルサイト触媒が提案され、該触媒を工業的規模で使用する検討が行われている（例えば、特許文献1、特許文献2など。）。また、昨今では、活性化用助触媒成分として、ジエチル亜鉛とペンタフルオロフェノールとを接触してなる化合物が開発され、該化合物とメタロセン錯体とを接触してなる触媒が、活性の高い触媒として提案されている（例えば、特許文献3など。）。

【0003】

【特許文献1】

特開昭58-19309号公報

【特許文献2】

特表平1-502036号公報

【特許文献3】

特開2001-181327号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記触媒を用いてオレフィン類の付加重合を行った場合、重合活性は十分満足のいくものではなかった。

かかる状況のもと、本発明が解決しようとする課題は、重合活性に優れる付加重合用触媒の成分に用いられる金属化合物、該金属化合物からなる付加重合用触媒成分、該付加重合用触媒成分を用いてなる付加重合用触媒、および該付加重合用触媒を用いる付加重合体の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明の第一は、下記成分（a）～（c）を接触させてなる化合物であって、成分（a）1モル当たりの成分（b）の接触処理量が0.1～8モルであり、成分（a）1モル当たりの成分（c）の接触処理量が0.5～8モルである化合物にかかるものである。

（a）：下記一般式〔1〕で表される化合物



（b）：下記一般式〔2〕で表される化合物



（c）：下記一般式〔3〕で表される化合物



（上記一般式〔1〕～〔3〕において、M¹は元素の周期律表の第12～15族の金属原子を表し、rはM¹の原子価を表し、L¹は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基または炭化水素オキシ基を表し、L¹が複数存在する場合は複数あるL¹は互いに同じであっても異なっていてもよく、Tは元素の周期律表の第15族ま

たは第16族の非金属原子を表し、 s はTの原子価を表し、 R^1 は電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基を表し、 R^1 が複数存在する場合は複数ある R^1 は互いに同じであっても異なっていてもよく、 n は2または3であり、 J は元素の周期律表の第14族の非金属原子を表し、 R^2 は炭化水素基を表し、 R^2 が複数存在する場合は複数ある R^2 は互いに同じであっても異なっていてもよい。)

本発明の第二は、上記化合物からなる付加重合用触媒成分にかかるものである。

◦

本発明の第三は、上記付加重合用触媒成分を用いれる付加重合用触媒にかかるものである。

本発明の第四は、上記付加重合用触媒を用いる付加重合体の製造方法にかかるものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の成分(a)は、下記一般式[1]で表される化合物である。



M^1 は元素の周期律表の第12～15族の金属原子である。具体的には、亜鉛原子、カドミウム原子、水銀原子、アルミニウム原子、ガリウム原子、インジウム原子、タリウム原子、ゲルマニウム原子、スズ原子、鉛原子、アンチモン原子およびビスマス原子である。 r は M^1 の原子価を表し、2～5の整数であり、好ましくは3である。

【0007】

上記一般式[1]における L^1 は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基または炭化水素オキシ基を表し、 L^1 が複数存在する場合は複数ある L^1 は互いに同じであっても異なっていてもよい。 L^1 におけるハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。 L^1 における炭化水素基としては、アルキル基、アリール基、またはアラルキル基が好ましい。 L^1 における炭化水素オキシ基としてはアルコキシ基またはアリールオキシ基が好ましい。

【0008】

L¹に用いられるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ペントデシル基、n-エイコシル基などが挙げられる。

【0009】

L¹に用いられるアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペントフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペントブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロベンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペントデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロベンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロクチル基、パークロドデシル基、パークロロペントデシル基、パークロロエイコシル基、パープロモプロピル基、パープロモブチル基、パープロモベンチル基、パープロモヘキシル基、パープロモオクチル基、パープロモドデシル基、パープロモペントデシル基、パープロモエイコシル基などが挙げられる。

またL¹に用いられるアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などのアルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

【0010】

L¹に用いられるアルキル基としては、炭素原子数1～20のアルキル基が好

ましく、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、n-ブチル基、
t e r t -ブチル基、イソブチル基である。

【0011】

L¹に用いられるアリール基としては、例えばフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、s e c -ブチルフェニル基、t e r t -ブチルフェニル基、n-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、n-オクチルフェニル基、n-デシルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、n-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられる。

これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メチル基、エチル基、イソプロピル基などのアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

【0012】

L¹に用いられるアリール基としては、炭素原子数6～20のアリール基が好ましく、より好ましくはフェニル基、トリル基である。

【0013】

L¹に用いられるアラルキル基としては、例えばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 3-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 6-ジメチル

エニル) メチル基、(3, 4-ジメチルフェニル) メチル基、(3, 5-ジメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル) メチル基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル) メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル) メチル基、(ペンタメチルフェニル) メチル基、(エチルフェニル) メチル基、(n-プロピルフェニル) メチル基、(イソプロピルフェニル) メチル基、(n-ブチルフェニル) メチル基、(sec-ブチルフェニル) メチル基、(tert-ブチルフェニル) メチル基、(n-ペンチルフェニル) メチル基、(ネオペンチルフェニル) メチル基、(n-ヘキシルフェニル) メチル基、(n-オクチルフェニル) メチル基、(n-デシルフェニル) メチル基、(n-テトラデシルフェニル) メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などが挙げられる。

これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

【0014】

L^1 に用いられるアラルキル基としては、炭素原子数7～20のアラルキル基が好ましく、より好ましくはベンジル基である。

【0015】

L^1 に用いられるアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-ブロボキシ基、イソブロボキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、イソブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、n-ペンタデシルオキシ基、n-エイコシルオキシ基などが挙げられる。

これらのアルコキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素

原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

【0016】

L¹に用いられるアルコキシ基としては、炭素原子数1～20のアルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、イソブトキシ基、ネオペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基である。

【0017】

L¹に用いられるアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、2-トリルオキシ基、3-トリルオキシ基、4-トリルオキシ基、2,3-キシリルオキシ基、2,4-キシリルオキシ基、2,5-キシリルオキシ基、2,6-キシリルオキシ基、3,4-キシリルオキシ基、3,5-キシリルオキシ基、2,3,4-トリメチルフェノキシ基、2,3,5-トリメチルフェノキシ基、2,3,6-トリメチルフェノキシ基、2,4,6-トリメチルフェノキシ基、3,4,5-トリメチルフェノキシ基、2,3,4,5-テトラメチルフェノキシ基、2,3,4,6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、n-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、n-ブチルフェノキシ基、sec-ブチルフェノキシ基、tert-ブチルフェノキシ基、イソブチルフェノキシ基、n-ペンチルフェノキシ基、ネオペンチルフェノキシ基、n-ヘキシルフェノキシ基、n-オクチルフェノキシ基、n-デシルフェノキシ基、n-ドデシルフェノキシ基、n-テトラデシルフェノキシ基、ナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基などが挙げられる。

これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

【0018】

L¹に用いられるアリールオキシ基としては、炭素原子数6～20のアリールオキシ基が好ましく、より好ましくはフェノキシ基である。

【0019】

L¹として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、さらに好ましくはハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、特に好ましくはアリール基である。

【0020】

一般式 [1] で表される化合物 (a) を具体的に例示すると、ビスマス (III) フルオライド、ビスマス (III) クロライド、ビスマス (III) ブロマイド、ビスマス (III) ヨード等のハロゲン化ビスマス (III) ; トリメチルビスマス等のトリアルキルビスマス；トリフェニルビスマス等のトリアリールビスマス；トリメトキシビスマス、トリエトキシビスマス、トリイソプロポキシビスマス、トリ (tert-ブロトキシ) ビスマス、トリイソブロトキシビスマス、トリネオペンチルオキシビスマス、トリ (tert-ペンチルオキシ) ビスマス等のトリアルコキシビスマス；トリフェノキシビスマス、トリ (2-トリルオキシ) ビスマス、トリ (3-トリルオキシ) ビスマス、トリ (4-トリルオキシ) ビスマス、トリ (2, 3-キシリルオキシ) ビスマス、トリ (2, 4-キシリルオキシ) ビスマス、トリ (2, 5-キシリルオキシ) ビスマス、トリ (3, 4-キシリルオキシ) ビスマス、トリ (3, 5-キシリルオキシ) ビスマス、トリ (2, 3, 4-トリメチルフェノキシ) ビスマス、トリ (2, 3, 5-トリメチルフェノキシ) ビスマス、トリ (2, 3, 6-トリメチルフェノキシ) ビスマス、トリ (2, 4, 6-トリメチルフェノキシ) ビスマス、トリ (3, 4, 5-トリメチルフェノキシ) ビスマス、トリ (2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ) ビスマス、トリ (2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ) ビスマス、トリ (ペンタメチルフェノキシ) ビスマス、トリ (エチルフェノキシ) ビスマス、トリ (n-プロピルフェノキシ) ビスマス、トリ (イソプロピルフェノキシ) ビスマス、トリ (n-ブチルフェノキシ) ビスマス、トリ (sec-ブチルフェノキシ) ビスマス、トリ (tert-ブチルフェノキシ) ビスマス、トリ

(イソブチルフェノキシ) ビスマス、トリ (n-ペンチルフェノキシ) ビスマス、トリ (ネオペンチルフェノキシ) ビスマス、トリ (n-ヘキシリルフェノキシ) ビスマス、トリ (n-オクチルフェノキシ) ビスマス、トリ (n-デシルフェノキシ) ビスマス、トリ (n-ドデシルフェノキシ) ビスマス、トリ (n-テトラデシルフェノキシ) ビスマス、トリナフチルオキシビスマス、トリアントラセニルオキシビスマス等のトリアリールオキシビスマス；ビスマス (V) フルオライド、ビスマス (V) クロライド、ビスマス (V) ブロマイド、ビスマス (V) ヨード等のハロゲン化ビスマス (V) ; ペンタメチルビスマス等のペンタアルキルビスマス；ペンタフェニルビスマス等のペンタアリールビスマス；ペンタメトキシビスマス、ペンタエトキシビスマス等のペンタアルコキシビスマス；ペンタフェノキシビスマス等のペンタアリールオキシビスマス等が挙げられる。

【0021】

成分 (a) として好ましくはハロゲン化ビスマス (III) 、トリアルキルビスマス、トリアリールビスマス、トリアルコキシビスマスまたはトリアリールオキシビスマスであり、さらに好ましくはハロゲン化ビスマス (III) 、トリアリールビスマス、トリアルコキシビスマス、トリアリールオキシビスマスであり、特に好ましくはトリフェニルビスマス等のトリアリールビスマスである。

【0022】

本発明の成分 (b) は、下記一般式 [2] で表される化合物である。



Tは元素の周期律表 (IUPAC無機化学命名法改訂版1989) の第15族または第16族の非金属原子を表す。第15族非金属原子の具体例としては、窒素原子、リン原子などが挙げられ、第16族非金属原子の具体例としては、酸素原子、硫黄原子などが挙げられる。Tとして好ましくは、窒素原子、酸素原子であり、特に好ましくは酸素原子である。

【0023】

上記一般式 [2] における s は Tの原子価を表し、Tが第15族非金属原子の場合 s は 3 であり、Tが第16族非金属原子の場合 s は 2 である。

【0024】

上記一般式〔2〕におけるR¹は、電子吸引性基または電子吸引性基を含有する基を表し、R¹が複数存在する場合は複数あるR¹は互いに同じであっても異なっていてもよい。電子吸引性の指標としては、ハメット則の置換基定数σ等が知られており、ハメット則の置換基定数σが正である官能基が電子吸引性基として挙げられる。

【0025】

電子吸引性基の具体例として、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、ニトロ基、カルボニル基、スルホニル基、フェニル基等が挙げられる。電子吸引性基を含有する基としてはハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基などのハロゲン化炭化水素基；シアノ化アリール基などのシアノ化炭化水素基；ニトロ化アリール基などのニトロ化炭化水素基；アルコキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基などの炭化水素オキシカルボニル基やアシロキシ基などが挙げられる。

【0026】

R¹に用いられるハロゲン化アルキル基の具体例としては、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ヨードメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジブロモメチル基、ジヨードメチル基トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基、トリヨードメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、2, 2, 2-トリブロモエチル基、2, 2, 2-トリヨードエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタクロロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタブロモプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタヨードプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロー-1-トリフルオロメチルエチル基、2, 2, 2-トリクロロー-1-トリクロロメチルエチル基、2, 2, 2-トリブロモ-1-トリブロモメチルエチル基、2, 2, 2-トリヨード-1-トリヨードメチルエチル基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1-ビス(トリクロロメチル)-2, 2, 2-トリクロロエチル基、1, 1-ビス(トリブロモメチル)-2, 2, 2-トリブロモエチル基、1, 1-ビス(トリヨードメチル)-2, 2, 2-トリヨードエチル基等が挙

げられる。

【0027】

R^1 に用いられるハロゲン化アリール基の具体例としては、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-ブロモフェニル基、3-ブロモフェニル基、4-ブロモフェニル基、2-ヨードフェニル基、3-ヨードフェニル基、4-ヨードフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジクロロフェニル基、3, 5-ジクロロフェニル基、2, 6-ジブロモフェニル基、3, 5-ジブロモフェニル基、2, 6-ジヨードフェニル基、3, 5-ジヨードフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリクロロフェニル基、2, 4, 6-トリブロモフェニル基、2, 4, 6-トリヨードフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、ペンタブロモフェニル基、ペンタヨードフェニル基等の芳香族環の水素がハロゲンで置換されたアリール基が挙げられる。

【0028】

また、 R^1 に用いられるハロゲン化アリール基の具体例としては、2-(トリフルオロメチル)フェニル基、3-(トリフルオロメチル)フェニル基、4-(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェニル基等のハロゲン化アルキル基で置換されたアリール基が挙げられる。

【0029】

R^1 に用いられるシアノ化アリール基の具体例としては、2-シアノフェニル基、3-シアノフェニル基、4-シアノフェニル基等が挙げられる。

【0030】

R^1 に用いられるニトロ化アリール基の具体例としては、2-ニトロフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-ニトロフェニル基等が挙げられる。

【0031】

R^1 に用いられるアルコキカルボニル基の具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ノルマルプロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基等が挙げられる。

【0032】

R^1 に用いられるアラルキルオキシカルボニル基の具体例としては、ベンジルオキシカルボニル基等が挙げられる。

【0033】

R^1 に用いられるアリールオキシカルボニル基の具体例としては、フェノキシカルボニル基、ペンタフルオロフェノキシカルボニル基等が挙げられる。

【0034】

R^1 に用いられるアシロキシ基の具体例としては、メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0035】

R^1 として好ましくはハロゲン化炭化水素基であり、より好ましくはハロゲン化アルキル基またはハロゲン化アリール基であり、更に好ましくはフルオロアルキル基、フルオロアリール基、クロロアルキル基またはクロロアリール基であり、更により好ましくは、フルオロアルキル基またはフルオロアリール基であり、特に好ましくは、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロー-1-トリフルオロメチルエチル基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、4-フルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基またはペンタフルオロフェニル基であり、最も好ましくは、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロー-1-トリフルオロメチルエチル基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3, 4, 5-トリフルオロフェニル基またはペンタフルオロフェニル基である。

【0036】

一般式 [2] で表される化合物 (b) を具体的に例示すると、アミン類として

は、ジ(フルオロメチル)アミン、ジ(クロロメチル)アミン、ジ(ブロモメチル)アミン、ジ(ヨードメチル)アミン、ビス(ジフルオロメチル)アミン、ビス(ジクロロメチル)アミン、ビス(ジブロモメチル)アミン、ビス(ジヨードメチル)アミン、ビス(トリフルオロメチル)アミン、ビス(トリクロロメチル)アミン、ビス(トリブロモメチル)アミン、ビス(トリヨードメチル)アミン、ビス(2,2,2-トリフルオロエチル)アミン、ビス(2,2,2-トリクロロエチル)アミン、ビス(2,2,2-トリブロモエチル)アミン、ビス(2,2,2-トリヨードエチル)アミン、ビス(2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル)アミン、ビス(2,2,3,3,3-ペンタクロロプロピル)アミン、ビス(2,2,3,3,3-ペンタブロモプロピル)アミン、ビス(2,2,3,3,3-ペンタヨードプロピル)アミン、ビス(2,2,2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル)アミン、ビス(2,2,2-トリクロロ-1-トリクロロメチルエチル)アミン、ビス(2,2,2-トリブロモ-1-トリブロモメチルエチル)アミン、ビス(2,2,2-トリヨード-1-トリヨードメチルエチル)アミン、ビス(1,1-ビス(トリフルオロメチル)-2,2,2-トリフルオロエチル)アミン、ビス(1,1-ビス(トリクロロメチル)-2,2,2-トリクロロエチル)アミン、ビス(1,1-ビス(トリブロモメチル)-2,2,2-トリヨードエチル)アミン、ビス(2-フルオロフェニル)アミン、ビス(3-フルオロフェニル)アミン、ビス(4-フルオロフェニル)アミン、ビス(2-クロロフェニル)アミン、ビス(3-クロロフェニル)アミン、ビス(4-クロロフェニル)アミン、ビス(2-ブロモフェニル)アミン、ビス(3-ブロモフェニル)アミン、ビス(4-ブロモフェニル)アミン、ビス(2-ヨードフェニル)アミン、ビス(3-ヨードフェニル)アミン、ビス(4-ヨードフェニル)アミン、ビス(2,6-ジフルオロフェニル)アミン、ビス(3,5-ジフルオロフェニル)アミン、ビス(2,6-ジクロロフェニル)アミン、ビス(3,5-ジクロロフェニル)アミン、ビス(2,6-ジブロモフェニル)アミン、ビス(3,5-ジブロモフェニル)アミン、ビス(2,6-ジヨードフェニル)アミン、ビス(3,5-ジヨードフェニル)アミン、

ビス（2, 4, 6-トリフルオロフェニル）アミン、ビス（2, 4, 6-トリクロロフェニル）アミン、ビス（2, 4, 6-トリブロモフェニル）アミン、ビス（2, 4, 6-トリヨードフェニル）アミン、ビス（ペンタフルオロフェニル）アミン、ビス（ペンタクロロフェニル）アミン、ビス（ペンタブロモフェニル）アミン、ビス（ペンタヨードフェニル）アミン、ビス（2-（トリフルオロメチル）フェニル）アミン、ビス（3-（トリフルオロメチル）フェニル）アミン、ビス（4-（トリフルオロメチル）フェニル）アミン、ビス（2, 6-ジ（トリフルオロメチル）フェニル）アミン、ビス（3, 5-ジ（トリフルオロメチル）フェニル）アミン、ビス（2-シアノフェニル）アミン、（3-シアノフェニル）アミン、ビス（4-シアノフェニル）アミン、ビス（2-ニトロフェニル）アミン、ビス（3-ニトロフェニル）アミン、ビス（4-ニトロフェニル）アミン等が挙げられる。

【0037】

成分（b）の具体例としてホスフィン類としては、上記のアミン類の具体例の窒素原子をリン原子に置換した化合物等が挙げられる。

【0038】

成分（b）の具体例としてアルコール類としては、フルオロメタノール、クロロメタノール、ブロモメタノール、ヨードメタノール、ジフルオロメタノール、ジクロロメタノール、ジブロモメタノール、ジヨードメタノール、トリフルオロメタノール、トリクロロメタノール、トリブロモメタノール、トリヨードメタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリクロロエタノール、2, 2, 2-トリブロモエタノール、2, 2, 2-トリヨードエタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタクロロプロパノール、2, 2, 3, 3-ペンタブロモプロパノール、2, 2, 3, 3-ペンタヨードプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエタノール、2, 2, 2-トリクロロ-1-トリフルオロメチルエタノール、2, 2, 2-トリブロモ-1-トリブロモメチルエタノール、2, 2, 2-トリヨード-1-トリヨードメチルエタノール、1, 1-ビス（トリ

フルオロメチル) - 2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1, 1-ビス(トリクロロメチル) - 2, 2, 2-トリクロロエタノール、1, 1-ビス(トリプロモメチル) - 2, 2, 2-トリブロモエタノール、1, 1-ビス(トリヨードメチル) - 2, 2, 2-トリヨードエタノール等が挙げられる。

【0039】

成分(b)の具体例としてチオール類としては、上記アルコール類の具体例の酸素原子を硫黄原子に置換した化合物等、例えば、上記アルコール類の具体例のメタノールをメタンチオールに、エタノールをエタンチオールに、プロパノールをプロパンチオールに書き換えることによって表される化合物等が挙げられる。

【0040】

化合物(b)の具体例としてフェノール類としては、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2-クロロフェノール、3-クロロフェノール、4-クロロフェノール、2-ブロモフェノール、3-ブロモフェノール、4-ブロモフェノール、2-ヨードフェノール、3-ヨードフェノール、4-ヨードフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、3, 5-ジフルオロフェノール、2, 6-ジクロロフェノール、3, 5-ジクロロフェノール、2, 6-ジブロモフェノール、3, 5-ジブロモフェノール、2, 6-ジヨードフェノール、3, 5-ジヨードフェノール、2, 4, 6-トリフルオロフェノール、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、2, 4, 6-トリクロロフェノール、2, 4, 6-トリブロモフェノール、ペンタフルオロフェノール、ペンタクロロフェノール、ペンタブロモフェノール、ペンタヨードフェノール、2-(トリフルオロメチル)フェノール、3-(トリフルオロメチル)フェノール、4-(トリフルオロメチル)フェノール、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、2-シアノフェノール、3-シアノフェノール、4-シアノフェノール、2-ニトロフェノール、3-ニトロフェノール、4-ニトロフェノール等が挙げられる。

【0041】

成分(b)の具体例としてチオフェノール類としては、上記フェノール類の具

体例の酸素原子を硫黄原子に置換した化合物等、例えば、上記フェノール類の具体例のフェノールをチオフェノールに書き換えることによって表される化合物等などを挙げることができる。

【0042】

成分（b）の具体例としてカルボン酸類としては、2-フルオロ安息香酸、3-フルオロ安息香酸、4-フルオロ安息香酸、2, 3-ジフルオロ安息香酸、2, 4-ジフルオロ安息香酸、2, 5-ジフルオロ安息香酸、2, 6-ジフルオロ安息香酸、2, 3, 4-トリフルオロ安息香酸、2, 3, 5-トリフルオロ安息香酸、2, 3, 6-トリフルオロ安息香酸、2, 4, 5-トリフルオロ安息香酸、2, 4, 6-トリフルオロ安息香酸、2, 3, 4, 5-テトラフルオロ安息香酸、2, 3, 4, 6-テトラフルオロ安息香酸、ペンタフルオロ安息香酸、フルオロ酢酸、ジフルオロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロパノイック酸、ヘプタフルオロブタノイック酸、1, 1-ビス（トリフルオロメチル）-2, 2-トリフルオロエタノイック酸等が挙げられる。

【0043】

成分（b）の具体例としてスルホン酸類としては、フルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロプロパンスルホン酸、1, 1-ビス（トリフルオロメチル）-2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸等が挙げられる。

【0044】

成分（b）として好ましくは、アミン類としては、ビス（トリフルオロメチル）アミン、ビス（2, 2, 2-トリフルオロエチル）アミン、ビス（2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピル）アミン、ビス（2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエチル）アミン、ビス（1, 1-ビス（トリフルオロメチル）-2, 2, 2-トリフルオロエチル）アミン、またはビス（ペンタフルオロフェニル）アミン、アルコール類としては、トリフルオロメタノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロ-1-トリフルオロメチルエタノール、また

は1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエタノール、フェノール類としては、2-フルオロフェノール、3-フルオロフェノール、4-フルオロフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、3, 5-ジフルオロフェノール、2, 4, 6-トリフルオロフェノール、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、2-(トリフルオロメチル)フェノール、3-(トリフルオロメチル)フェノール、4-(トリフルオロメチル)フェノール、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、または2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェノール、カルボン酸類としては、ペンタフルオロ安息香酸、またはトリフルオロ酢酸、スルホン酸類としては、トリフルオロメタンスルホン酸である。

【0045】

成分(b)としてより好ましくは、ビス(トリフルオロメチル)アミン、ビス(ペンタフルオロフェニル)アミン、トリフルオロメタノール、2, 2, 2-トリフルオロー-1-トリフルオロメチルエタノール、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエタノール、4-フルオロフェノール、2, 6-ジフルオロフェノール、2, 4, 6-トリフルオロフェノール、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、4-(トリフルオロメチル)フェノール、2, 6-ビス(トリフルオロメチル)フェノール、または2, 4, 6-トリス(トリフルオロメチル)フェノールであり、さらに好ましくは、3, 4, 5-トリフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、または1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエタノールである。

【0046】

本発明の成分(c)は、下記一般式[3]で表される化合物である。



Jは元素の周期律表(IUPAC無機化学命名法改訂版1989)の第14族の非金属原子を表す。第14族の非金属原子の具体例としては、炭素原子およびけい素原子である。Jとして好ましくは、けい素原子である。

【0047】

上記一般式〔3〕におけるnは2または3であり、好ましくは2である。

【0048】

上記一般式〔3〕におけるR²は炭化水素基を表し、R²が複数存在する場合は複数あるR²は互いに同じであっても異なっていてもよい。R²における炭化水素基としては、上記一般式〔1〕のL¹として説明した炭化水素基、上記一般式〔2〕のR¹として説明したハロゲン化炭化水素などを例示することができ、好ましくはアルキル基、アリール基であり、より好ましくはアリール基であり、更に好ましくはフェニル基である。

【0049】

一般式〔3〕で表される成分(c)を具体的に例示すると、ジメチルシランジオール、ジエチルシランジオール、ジ(n-プロピル)シランジオール、ジイソプロピルシランジオール、ジ(n-ブチル)シランジオール、ジ(sec-ブチル)シランジオール、ジ(tert-ブチル)シランジオール、ジイソブチルシランジオール、ジ(n-ペンチル)シランジオール、ジネオペンチル)シランジオール、ジ(n-ヘキシル)シランジオール、ジ(n-ヘプチル)シランジオール、ジ(n-オクチル)シランジオール、ジ(n-デシル)シランジオール、ジ(n-ドデシル)シランジオール、ジ(n-ペンタデシル)シランジオール、ジ(n-エイコシル)シランジオール、

【0050】

ジフェニルシランジオール、ジ(2-トリル)シランジオール、ジ(3-トリル)シランジオール、ジ(4-トリル)シランジオール、ジ(2, 3-キシリル)シランジオール、ジ(2, 4-キシリル)シランジオール、ジ(2, 5-キシリル)シランジオール、ジ(2, 6-キシリル)シランジオール、ジ(3, 4-キシリル)シランジオール、ジ(3, 5-キシリル)シランジオール、ジ(2, 3, 4-トリメチルフェニル)シランジオール、ジ(2, 3, 5-トリメチルフェニル)シランジオール、ジ(2, 3, 6-トリメチルフェニル)シランジオール、ジ(2, 4, 6-トリメチルフェニル)シランジオール、ジ(3, 4, 5-トリメチルフェニル)シランジオール、ジ(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)シランジオール、ジ(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)シランジオール、

ール、ジ(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)シランジオール、ジ(ペンタメチルフェニル)シランジオール、ジ(エチルフェニル)シランジオール、ジ(n-プロピルフェニル)シランジオール、ジ(イソプロピルフェニル)シランジオール、ジ(n-ブチルフェニル)シランジオール、ジ(sec-ブチルフェニル)シランジオール、ジ(tert-ブチルフェニル)シランジオール、ジ(イソブチルフェニル)シランジオール、ジ(n-ペンチルフェニル)シランジオール、ジ(ネオペンチルフェニル)シランジオール、ジ(n-ヘキシルフェニル)シランジオール、ジ(n-オクチルフェニル)シランジオール、ジ(n-デシルフェニル)シランジオール、ジ(n-ドデシルフェニル)シランジオール、ジ(n-テトラデシルフェニル)シランジオール、ジナフチルシランジオール、ジアントラセニルシランジオール、

【0051】

メチルシラントリオール、エチルシラントリオール、n-プロピルシラントリオール、イソプロピルシラントリオール、n-ブチルシラントリオール、sec-ブチルシラントリオール、tert-ブチルシラントリオール、イソブチルシラントリオール、n-ペンチルシラントリオール、ネオペンチルシラントリオール、n-ヘキシルシラントリオール、n-ヘプチルシラントリオール、n-オクチルシラントリオール、n-デシルシラントリオール、n-ドデシルシラントリオール、n-ペンタデシルシラントリオール、n-エイコシルシラントリオール、

【0052】

フェニルシラントリオール、2-トリルシラントリオール、3-トリルシラントリオール、4-トリルシラントリオール、2, 3-キシリルシラントリオール、2, 4-キシリルシラントリオール、2, 5-キシリルシラントリオール、2, 6-キシリルシラントリオール、3, 4-キシリルシラントリオール、3, 5-キシリルシラントリオール、2, 3, 4-トリメチルフェニルシラントリオール、2, 3, 5-トリメチルフェニルシラントリオール、2, 4, 6-トリメチルフェニルシラントリオール、3, 4, 5-トリメチルフェニルシラントリオール、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニルシラントリオール、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニルシラ

ントリオール、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニルシラントリオール、ペンタメチルフェニルシラントリオール、エチルフェニルシラントリオール、n-ブロピルフェニルシラントリオール、イソプロピルフェニルシラントリオール、n-アブチルフェニルシラントリオール、sec-アブチルフェニルシラントリオール、tert-アブチルフェニルシラントリオール、イソブチルフェニルシラントリオール、n-ペンチルフェニルシラントリオール、ネオペンチルフェニルシラントリオール、n-ヘキシルフェニルシラントリオール、n-オクチルフェニルシラントリオール、n-デシルフェニルシラントリオール、n-ドデシルフェニルシラントリオール、n-テトラデシルフェニルシラントリオール、ナフチルシラントリオール、アントラセニルシラントリオールなどが挙げられる。

【0053】

成分(c)として好ましくは、ジメチルシランジオール、ジエチルシランジオール、ジイソプロピルシランジオール、ジ(tert-アブチル)シランジオール、ジフェニルシランジオール、ジ(2-トリル)シランジオール、ジ(3-トリル)シランジオール、ジ(4-トリル)シランジオール、ジ(2, 4, 6-トリメチルフェニル)シランジオールであり、最も好ましくは、ジフェニルシランジオールである。

【0054】

本発明の化合物は、上記の成分(a)～(c)を接触させて得られる化合物(以下、化合物(A)と称する。)である。成分(a)～(c)を接触させる方法としては特に限定されることは無いが、例えば以下に挙げる方法を採用することが出来る。

(イ)：成分(a)と成分(b)を接触させた後に成分(c)を接触させる方法。
 (ロ)：成分(a)と成分(c)を接触させた後に成分(b)を接触させる方法。
 (ハ)：成分(b)と成分(c)を接触させた後に成分(a)を接触させる方法。
 好ましくは(イ)または(ロ)の方法であり、即ち本発明の付加重合用触媒成分として好ましくは、成分(a)と成分(b)とを接触させて得られる接触物と成分(c)とを接触させて得られる化合物、または成分(a)と成分(c)とを接触させて得られる接触物と成分(b)とを接触させて得られる化合物である。ま

た、上記成分（a）～（c）を接触させる方法において、成分（a）～（c）から選ばれる任意の2成分を接触させた後、該接触物を精製し、該精製物に選択されなかった残りの成分を接触させる方法を行ってもよく、成分（a）～（c）から選ばれる任意の2成分を接触させた後、該接触物を精製せずに、該接触物に選択されなかった残りの成分を接触させる方法を行ってもよい。

【0055】

上記の成分（a）～（c）の接触処理は不活性気体雰囲気にて実施されるのが好ましい。接触処理温度は通常−100～300℃であり、好ましくは−80～200℃であり、さらに好ましくは0～150℃である。接触処理時間は通常1分間～200時間であり、好ましくは10分間～100時間である。また、このような接触処理は溶媒を用いてもよく、溶媒を用いることなく成分（a）～（c）を直接接触処理してもよい。使用される溶媒は成分（a）～（c）に対して不活性である脂肪族炭化水素溶媒や芳香族炭化水素溶媒などの非極性溶媒、またはハロゲン化物溶媒やエーテル系溶媒などの極性溶媒のいずれも使用することが可能であり、具体例としてはブタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、ジフルオロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブロモエタン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、プロモベンゼン、o-ジクロロベンゼン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、アニソール、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等が挙げられる。

【0056】

成分（a）～（c）の接触処理量比としては、各成分の接触処理量のモル比率を成分（a）：成分（b）：成分（c）=1:y:zとすると、yは、0.1～0.8であり、好ましくは1～6であり、より好ましくは2～4であり、更に好ましくは2.5～3.5である。zは、0.5～8であり、好ましくは0.6～6であり、より好ましくは0.7～4であり、更に好ましくは0.8～1.2で

ある。

【0057】

本発明の化合物（A）は、上記成分（a）～（c）の接触処理の結果、原料である成分（a）および／または成分（b）および／または成分（c）が未反応物として残存してもよい。

【0058】

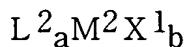
本発明の化合物（A）の製造方法の具体例を、成分（a）がトリフェニルビスマスであり、成分（b）がペンタフルオロフェノールであり、成分（c）がジフェニルシランジオールである場合についてさらに詳細に以下に示す。トリフェニルビスマスのトルエン溶液に、トリフェニルビスマスに対し3倍モル量となるペンタフルオロフェノールをペンタフルオロフェノールのトルエン溶液として滴下し、室温で10分間～24時間攪拌を行った後、還流条件下10分間～24時間攪拌を行い、溶液を濃縮し、析出した固体成分を濾別、乾燥する。得られた固体成分に、トルエン、ジフェニルシランジオールを加え、還流条件下10分間～24時間攪拌を行い、溶液を濃縮し、析出した固体成分を濾別、乾燥する。

【0059】

本発明の化合物は、付加重合用触媒成分として好適に用いられる。該付加重合用触媒成分を用いる付加重合用触媒の具体例としては、化合物（A）、および第3～11族もしくはラントノイド系列金属化合物（以下、化合物（B）と称する。）を接触させてなる付加重合用触媒、化合物（A）、化合物（B）および有機アルミニウム化合物（以下、化合物（C）と称する。）を接触させてなる付加重合用触媒などが挙げられ、触媒活性を高める観点から、好ましくは、化合物（A）、化合物（B）および化合物（C）を接触させてなる付加重合用触媒である。

【0060】

化合物（B）に化合物（A）、あるいは更に化合物（C）を接触させることにより得られる化合物が付加重合性を示す化合物となれば、化合物（B）としては特に制限はない。かかる化合物（B）としては、例えば下記一般式〔4〕で表される金属化合物またはその μ -オキソタイプの金属化合物が好ましい。



〔4〕

(式中、 a は $0 < a \leq 8$ を満足する数を、 b は $0 < b \leq 8$ を満足する数を表す。 M^2 は元素の周期律表の第3～11族またはランタノイド系列の金属原子を表す。 L^2 はシクロペントジエン形アニオン骨格を有する基またはヘテロ原子を含有する基を表し、 L^2 が複数ある場合は、それらは互いに同じであっても異なってもよく、複数の L^2 は直接連結されていてもよく、炭素原子、けい素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する残基を介して連結されていてもよい。 X^1 はハロゲン原子、炭化水素基（ただし、シクロペントジエン形アニオン骨格を有する基を除く。）または炭化水素オキシ基を表し、 X^1 が複数ある場合は、それらは互いに同じであっても異なってもよい。)

【0061】

一般式 [4]において、 M^2 は元素の周期律表（IUPAC 1989年）第3～11族またはランタノイド系列の金属原子である。その具体例としては、スカンジウム原子、イットリウム原子、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、ニオビウム原子、タンタル原子、クロム原子、鉄原子、ルテニウム原子、コバルト原子、ロジウム原子、ニッケル原子、パラジウム原子、サマリウム原子、イッテルビウム原子等が挙げられる。 M^2 として好ましくは周期律表第3～11族の金属原子であり、特に好ましくはチタン原子、ジルコニウム原子またはハフニウム原子である。

【0062】

一般式 [4]において、 L^2 はシクロペントジエン形アニオン骨格を有する基またはヘテロ原子を含有する基であり、複数の L^2 は同じであっても異なっていてもよい。また複数の L^2 は直接連結されていてもよく、炭素原子、けい素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する残基を介して連結されていてもよい。

【0063】

L^2 におけるシクロペントジエン型アニオン骨格を有する基は例えば η^5- （置換）シクロペントジエニル基、 η^5- （置換）インデニル基、 η^5- （置換）フルオレニル基などである。具体的に例示すれば、 η^5 -シクロペントジエニル基、

η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-tert-ブチル-2-メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-tert-ブチル-3-メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-メチル-2-イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1-メチル-3-イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、 η^5 -4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、 η^5 -2-メチルインデニル基、 η^5 -3-メチルインデニル基、 η^5 -4-メチルインデニル基、 η^5 -5-メチルインデニル基、 η^5 -6-メチルインデニル基、 η^5 -7-メチルインデニル基、 η^5 -2-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -3-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -4-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -5-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -6-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -7-tert-ブチルインデニル基、 η^5 -2, 3-ジメチルインデニル基、 η^5 -4, 7-ジメチルインデニル基、 η^5 -2, 4, 7-トリメチルインデニル基、 η^5 -2-メチル-4-イソプロピルインデニル基、 η^5 -4, 5-ベンズインデニル基、 η^5 -2-メチル-4, 5-ベンズインデニル基、 η^5 -4-フェニルインデニル基、 η^5 -2-メチル-5-フェニルインデニル基、 η^5 -2-メチル-4-フェニルインデニル基、 η^5 -2-メチル-4-ナフチルインデニル基、 η^5 -フルオレニル基、 η^5 -2, 7-ジメチルフルオレニル基、 η^5 -2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル基、およびこれらの置換体等が挙げられる。

【0064】

L²に用いられるヘテロ原子を含有する基におけるヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子等が挙げられ、かかる基の例としてはアルコキシ基；アリールオキシ基；チオアルコキシ基；チオアリールオキシ基；アルキルアミノ基；アリールアミノ基；アルキルホスフィノ基；アリールホスフィノ基；酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子から選ばれる少なくとも一つの原

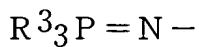
子を環内に有する芳香族もしくは脂肪族複素環基；キレート性配位子などが挙げられる。

【0065】

ヘテロ原子を含有する基としては具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、2-エチルフェノキシ基、4-n-プロピルフェノキシ基、2-イソプロピルフェノキシ基、2, 6-ジイソプロピルフェノキシ基、4-sec-ブチルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、2, 6-ジ-sec-ブチルフェノキシ基、2-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ基、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、2, 6-ジメトキシフェノキシ基、3, 5-ジメトキシフェノキシ基、2-クロロフェノキシ基、4-ニトロソフェノキシ基、4-ニトロフェノキシ基、2-アミノフェノキシ基、3-アミノフェノキシ基、4-アミノチオフェノキシ基、2, 3, 6-トリクロロフェノキシ基、2, 4, 6-トリフルオロフェノキシ基、チオメトキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジフェニルアミノ基、イソプロピルアミノ基、tert-ブチルアミノ基、ピロリル基、ジメチルホスフィノ基、2-(2-オキシ-1-プロピル)フェノキシ基、カテコール、レゾルシノール、4-イソプロピルカテコール、3-メトキシカテコール、1, 8-ジヒドロキシナフチル基、1, 2-ジヒドロキシナフチル基、2, 2'-ヒフェニルジオール基、1, 1'-ビ-2-ナフトール基、2, 2'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジメチルビフェニル基、4, 4', 6, 6'-テトラ-tert-ブチル-2, 2'-メチレンジフェノキシ基、4, 4', 6, 6'-テトラメチル-2, 2'-イソブチリデンジフェノキシ基等が例示できる。

【0066】

また、前記ヘテロ原子を含有する基としては下記一般式〔5〕で表される基も例示することができる。



〔5〕

(式中、R³はそれぞれの場合に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基を表し、

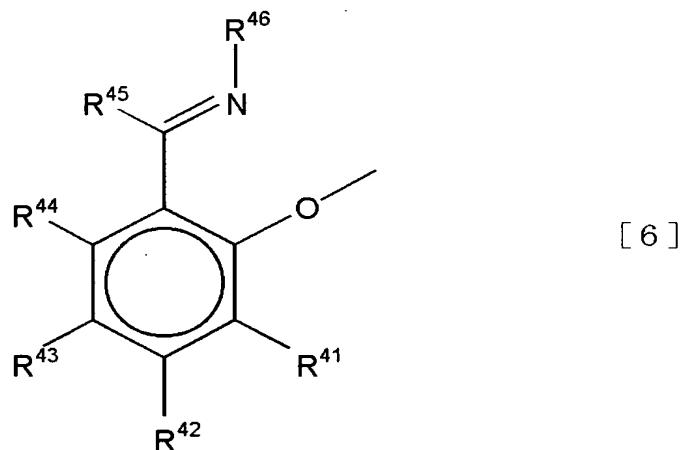
複数ある R³は互いに同じであっても異なっていてもよく、それら 2つ以上が互いに結合していてもよく、環を形成していてもよい。)

【0067】

上記一般式 [5] における R³の具体例としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘプチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ベンジル基等が挙げられる。

【0068】

さらに前記ヘテロ原子を含有する基としては下記一般式 [6] で表される基も例示することができる。



(式中、R⁴¹～R⁴⁶はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、炭化水素オキシ基、シリル基、アミノ基を表し、それら 2つ以上が互いに結合していてもよく、環を形成していてもよい。)

【0069】

上記一般式 [6] における R⁴¹～R⁴⁶の具体例としては、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、tert-ブチル基、2, 6-ジメチルフェニル基、2-フルオレニル基、2-メチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ピリジル基、シクロヘキシル基、2-イソプロピルフェニル基、ベンジル基、メチル基、トリエチルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、1

－メチル－1－フェニルエチル基、1，1－ジメチルプロピル基、2－クロロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。

【0070】

L^2 に用いられるキレート性配位子とは複数の配位部位を有する配位子を指し、具体的に例示すれば、アセチルアセトナート、ジイミン、オキサゾリン、ビスオキサゾリン、テルピリジン、アシルヒドラゾン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポルフィリン、クラウンエーテル、クリプタートなどが挙げられる。

【0071】

L^2 に用いられる複素環基の具体例としては、ピリジル基、N－置換イミダゾリル基、N－置換インダゾリル基などが挙げられ、好ましくはピリジル基である。

【0072】

L^2 が複数ある場合は、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基同士、シクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基とヘテロ原子を含有する基、またはヘテロ原子を含有する基同士は、それぞれ、直接連結されていてもよく、炭素原子、けい素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する残基を介して連結されていてもよい。かかる残基の例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基；ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、ジフェニルメチレン基などの置換アルキレン基；シリレン基；ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、テトラメチルジシリレン基、ジメトキシシリレン基などの置換シリレン基；窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子などのヘテロ原子などが挙げられ、特に好ましくはメチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基（イソプロピリデン基）、ジフェニルメチレン基、ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基またはジメトキシシリレン基である。

【0073】

一般式 [4] における X^1 は、ハロゲン原子、炭化水素基（但し、ここではシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を含まない。）または炭化水素オキ

シ基である。ハロゲン原子の具体例としてフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、ここでいう炭化水素基としてはアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルケニル基等が挙げられる。

【0074】

X¹に用いられるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシリ基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ペントデシル基、n-エイコシリ基などが挙げられる。

これらのアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換されたアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、フルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、パーカルオロプロピル基、パーカルオロブチル基、パーカルオロヘキシリ基、パーフルオロオクチル基、パーカロロプロピル基、パーカロロブチル基、パーブロモプロピル基などが挙げられる。

またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

【0075】

X¹に用いられるアルキル基としては、好ましくは炭素原子数1～20のアルキル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、イソブチル基、アミル基である。

【0076】

X¹に用いられるアラルキル基としては、例えばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2, 3-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 5-ジメチルフェニル)メチル基、(2, 6-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 4-ジメチルフェニル)メチル基、(3, 5-ジメチ

ルフェニル) メチル基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル) メチル基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル) メチル基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル) メチル基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル) メチル基、(n-プロピルフェニル) メチル基、(イソプロピルフェニル) メチル基、(n-ブチルフェニル) メチル基、(sec-ブチルフェニル) メチル基、(tert-ブチルフェニル) メチル基、(n-ペンチルフェニル) メチル基、(n-ヘキシルフェニル) メチル基、(n-オクチルフェニル) メチル基、(n-デシルフェニル) メチル基、(n-ドデシルフェニル) メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などが挙げられる。

これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

【0077】

X¹に用いられるアラルキル基としては、好ましくは炭素原子数7～20のアラルキル基であり、より好ましくはベンジル基である。

【0078】

X¹に用いられるアリール基としては、例えばフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イ

ソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、n-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、n-オクチルフェニル基、n-デシルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、n-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられる。

これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基などのアリールオキシ基；ベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで置換されていてもよい。

【0079】

X¹に用いられるアリール基としては、好ましくは炭素原子数6～20のアリール基であり、より好ましくはフェニル基である。

【0080】

X¹に用いられるアルケニル基としては、例えばアリル基、メタリル基、クロチル基、1,3-ジフェニル-2-プロペニル基などが挙げられ、好ましくは炭素原子数3～20のアルケニル基であり、より好ましくはアリル基またはメタリル基である。

【0081】

X¹に用いられる炭化水素オキシ基としては、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基等が挙げられ、好ましくは、炭素原子数1～20のアルコキシ基、炭素原子数6～20のアリールオキシ基、炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基が好ましい。これらの具体例としては、一般式[1]のL¹で示した炭化水素オキシ基や、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2,3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3,5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メトキシ基、ベンジルオキシ基などを挙げることができる。より

好ましくはメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、イソブトキシ基、フェノキシ基、2, 6-ジ(tert-ブチル)フェノキシ基、ベンジルオキシ基であり、更に好ましくはメトキシ基、フェノキシ基、2, 6-ジ(tert-ブチル)フェノキシ基、ベンジルオキシ基であり、特に好ましくはメトキシ基、フェノキシ基である。

【0082】

X^1 としてより好ましくは塩素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、ベンジル基、アリル基、メタリル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基である。さらに好ましくは、塩素原子、メチル基、メトキシ基、フェノキシ基である。

【0083】

一般式 [4] における a は $0 < a \leq 8$ を満足する数を、b は $0 < b \leq 8$ を満足する数を表し、 M^2 の値数に応じて適宜選択される。

【0084】

一般式 [4] で表される金属化合物の内、 M^2 がチタン原子である化合物の具体例としては、ジメチルシリレンビス(シクロペニタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-メチルシクロペニタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス(3-メチルシクロペニタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス(2-n-ブチルシクロペニタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス(3-n-ブチルシクロペニタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス(2, 3-ジメチルシクロペニタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス(2, 4-ジメチルシクロペニタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス(2, 5-ジメチルシクロペニタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス(3, 4-ジメチルシクロペニタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス(2, 3-エチルメチルシクロペニタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス(2, 4-エチルメチルシクロペニタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス(2, 5-エチルメチルシクロペニタジエニル)チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス(3, 5-エチルメチルシクロペニタ

ジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタンジクロライド、

【0085】

ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (n-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、ジメチルシリレン (インデニル) (フルオレニル) チタンジクロライドなどや、上記化合物のジメチルシリレンをジエチルシリレン、ジフェニルシリレン、またはジメトキシシリレンに変更した化合物などを挙げることができる。

【0086】

また、M²がチタン原子である化合物の具体例としては、ビス (シクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ビス (メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ビス (n-ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ビス (ジメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ビス (エチルメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ビス (トリメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、ビス (インデニル) チタンジクロライド、ビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタンジクロライド、ビス (フルオレニル) チタンジクロライ

ド、ビス（2-フェニルインデニル）チタンジクロライド、ビス[2-(ビス-3,5-トリフルオロメチルフェニル)インデニル]チタンジクロライド、ビス[2-(4-tert-ブチルフェニル)インデニル]チタンジクロライド、ビス[2-(4-トリフルオロメチルフェニル)インデニル]チタンジクロライド、ビス[2-(4-メチルフェニル)インデニル]チタンジクロライド、ビス[2-(3,5-ジメチルフェニル)インデニル]チタンジクロライド、ビス[2-(ペンタフルオロフェニル)インデニル]チタンジクロライド、

【0087】

シクロペンタジエニル(ペントメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、シクロペンタジエニル(インデニル)チタンジクロライド、シクロペンタジエニル(フルオレニル)チタンジクロライド、インデニル(フルオレニル)チタンジクロライド、ペントメチルシクロペンタジエニル(インデニル)チタンジクロライド、ペントメチルシクロペンタジエニル(フルオレニル)チタンジクロライド、シクロペンタジエニル(2-フェニルインデニル)チタンジクロライド、ペントメチルシクロペンタジエニル(2-フェニルインデニル)チタンジクロライド、

【0088】

エチレンビス(シクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2-メチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(3-メチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2-n-ブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(3-n-ブチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2,3-ジメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2,4-ジメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2,5-ジメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2,3-エチルメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2,4-エチルメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(2,5-エチルメチルシクロペンタジエニル)チタンジクロライド、エチレンビス(3,5-

—エチルメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、エチレンビス(2, 3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、エチレンビス(2, 3, 5-トリメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、エチレンビス(テトラメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、エチレンビス(インデニル) チタンジクロライド、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタンジクロライド、エチレンビス(2-フェニルインデニル) チタンジクロライド、エチレンビス(フルオレニル) チタンジクロライド、

【0089】

エチレン(シクロペンタジエニル) (ペンタメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、エチレン(メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、エチレン(n-ブチルシクロペンタジエニル) (インデニル) ジクロライド、エチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタンジクロライド、エチレン(シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、エチレン(メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、エチレン(ペンタメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、エチレン(n-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、エチレン(テトラメチルペンタジエニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、エチレン(インデニル) (フルオレニル) チタンジクロライド、

【0090】

イソプロピリデンビス(シクロペンタジエニル) チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(2-メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(3-メチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(2-n-ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(3-n-ブチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(2, 3-ジメチルシクロペンタジエニル) チタンジクロライド、イソプロピリデンビス(2, 4-ジメチルシクロペンタジエニ

ル) チタンジクロライド、イソプロピリデンビス（2, 5-ジメチルシクロペニタジエニル）チタンジクロライド、イソプロピリデンビス（3, 4-ジメチルシクロペニタジエニル）チタンジクロライド、イソプロピリデンビス（2, 3-エチルメチルシクロペニタジエニル）チタンジクロライド、イソプロピリデンビス（2, 4-エチルメチルシクロペニタジエニル）チタンジクロライド、イソプロピリデンビス（2, 5-エチルメチルシクロペニタジエニル）チタンジクロライド、イソプロピリデンビス（3, 5-エチルメチルシクロペニタジエニル）チタンジクロライド、イソプロピリデンビス（3, 5-エチルメチルシクロペニタジエニル）チタンジクロライド、イソプロピリデンビス（2, 3, 4-トリメチルシクロペニタジエニル）チタンジクロライド、イソプロピリデンビス（2, 3, 5-トリメチルシクロペニタジエニル）チタンジクロライド、イソプロピリデンビス（テトラメチルシクロペニタジエニル）チタンジクロライド、イソプロピリデンビス（インデニル）チタンジクロライド、イソプロピリデンビス（4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル）チタンジクロライド、イソプロピリデンビス（2-フェニルインデニル）チタンジクロライド、イソプロピリデンビス（フルオレニル）チタンジクロライド、

【0091】

イソプロピリデン（シクロペニタジエニル）（テトラメチルシクロペニタジエニル）チタンジクロライド、イソプロピリデン（シクロペニタジエニル）（インデニル）チタンジクロライド、イソプロピリデン（メチルシクロペニタジエニル）（インデニル）チタンジクロライド、イソプロピリデン（n-ブチルシクロペニタジエニル）（インデニル）ジクロライド、イソプロピリデン（テトラメチルシクロペニタジエニル）（インデニル）ジクロライド、イソプロピリデン（シクロペニタジエニル）（フルオレニル）チタンジクロライド、イソプロピリデン（メチルシクロペニタジエニル）（フルオレニル）チタンジクロライド、イソプロピリデン（n-ブチルシクロペニタジエニル）（フルオレニル）チタンジクロライド、イソプロピリデン（フルオレニル）チタンジクロライド、イソプロピリデン（テトラメチルシクロペニタジエニル）（フルオレニル）チタンジクロライド、イソプロピリデン（インデニル）（フルオレニル）チタンジクロライド、イソプロピリデン（インデニル）（フルオレニル）チタンジクロライド、

【0092】

シクロペンタジエニル（ジメチルアミド）チタンジクロライド、シクロペンタジエニル（フェノキシ）チタンジクロライド、シクロペンタジエニル（2, 6-ジメチルフェニル）チタンジクロライド、シクロペンタジエニル（2, 6-ジイソプロピルフェニル）チタンジクロライド、シクロペンタジエニル（2, 6-ジメチルシクロペンタジエニル（2, 6-ジメチルフェニル）チタンジクロライド、ペントメチルシクロペンタジエニル（2, 6-ジイソプロピルフェニル）チタンジクロライド、ペントメチルシクロペンタジエニル（2, 6-ジイソプロピルフェニル）チタンジクロライド、インデニル（2, 6-ジイソプロピルフェニル）チタンジクロライド、フルオレニル（2, 6-ジイソプロピルフェニル）チタンジクロライド、

【0093】

(t e r t -ブチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、(メチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、(エチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、

(t e r t -ブチルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、(ベンジルアミド) テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、(フェニルfosファイド) テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルシランチタンジクロライド、

【0094】

(t e r t -ブチルアミド) インデニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、(t e r t -ブチルアミド) テトラヒドロインデニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、(t e r t -ブチルアミド) フルオレニル-1, 2-エタンジイルチタンジクロライド、

(t e r t -ブチルアミド) インデニルジメチルシランチタンジクロライド、(t e r t -ブチルアミド) テトラヒドロインデニルジメチルシランチタンジクロライド、(t e r t -ブチルアミド) フルオレニルジメチルシランチタンジクロライド、

【0095】

(ジメチルアミノメチル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタン (III) ジクロライド、(ジメチルアミノエチル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタン (III) ジクロライド、(ジメチルアミノプロピル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタン (III) ジクロライド、(N-ピロリジニルエチル) テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジクロライド、

(B-ジメチルアミノボラベンゼン) シクロペンタジエニルチタンジクロライド、シクロペンタジエニル (9-メシチルボラアントラセニル) チタンジクロライド、

【0096】

2, 2' -チオビス [4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ] チタンジクロライド、2, 2' -チオビス [4-メチル-6-(1-メチルエチル) フェノキシ] チタンジクロライド、2, 2' -チオビス (4, 6-ジメチルフェノキシ) チタンジクロライド、2, 2' -チオビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ) チタンジクロライド、2, 2' -メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ) チタンジクロライド、2, 2' -エチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ) チタンジクロライド、2, 2' -スルフィニルビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ) チタンジクロライド、2, 2' -(4, 4', 6, 6' -テトラ-tert-ブチル-1, 1' ビフェノキシ) チタンジクロライド、

【0097】

(ジ-tert-ブチル-1, 3-プロパンジアミド) チタンジクロライド、(ジシクロヘキシル-1, 3-プロパンジアミド) チタンジクロライド、[ビス (トリメチルシリル)-1, 3-プロパンジジアミド] チタンジクロライド、[ビス (tert-ブチルジメチルシリル)-1, 3-プロパンジアミド] チタンジクロライド、[ビス (2, 6-ジメチルフェニル)-1, 3-プロパンジアミド] チタンジクロライド、[ビス (2, 6-ジイソプロピルフェニル)-1, 3-プロパンジアミド] チタンジクロライド、[ビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)-1, 3-プロパンジアミド] チタンジクロライド、[ビス (トリイソプロピルシリル) ナフタレンジアミド] チタンジクロライド、

[ビス(トリメチルシリル)ナフタレンジアミド]チタンジクロライド、[ビス(*tert*-ブチルジメチルシリル)ナフタレンジアミド]チタンジクロライド

【0098】

シクロペンタジエニルチタントリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド、

【0099】

[ヒドロトリス(3, 5-ジメチルピラゾリル)ボレート]チタントリクロライド、[ヒドロトリス(3, 5-ジエチルピラゾリル)ボレート]チタントリクロライド、[ヒドロトリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチルピラゾリル)ボレート]チタントリクロライド、[トリス(3, 5-ジメチルピラゾリル)メチル]チタントリクロライド、[トリス(3, 5-ジエチルピラゾリル)メチル]チタントリクロライド、[トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチルピラゾリル)メチル]チタントリクロライドなどを挙げることができる。

【0100】

更には、M²がチタン原子である化合物の具体例としては、上記チタン化合物のジクロライドをジフルオライド、ジブロマイド、ジアイオダイド、ジメチル、ジエチル、ジイソプロピル、ジフェニル、ジベンジル、ジメトキシド、ジエトキシド、ジ-n-プロポキシド、ジイソプロポキシド、ジ-n-ブトキシド、ジイソブトキシド、ジ-*tert*-ブトキシド、ジフェノキシドまたはジ(2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシド)に変更した化合物、上記チタン化合物のトリクロライドをトリフルオライド、トリブロマイド、トリアイオダイド、トリメチル、トリエチル、トリイソプロピル、トリフェニル、トリベンジル、トリメトキシド、トリエトキシド、トリ-n-プロポキシド、トリイソプロポキシド、トリ-n-ブトキシド、トリイソブトキシド、トリ-*tert*-ブトキシド、トリフェノキシドまたはトリ(2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノキシド)に変更した化合物なども例示することができる。

【0101】

一般式 [4] で表される金属化合物のうち、M²がジルコニウム原子またはハ

フニウム原子である化合物の具体例としては、上記チタン化合物において、チタン原子をジルコニウム原子またはハフニウム原子に置き換えた化合物などを挙げることができる。

【0102】

一般式 [4] で表される化合物のうち、M²⁺がニッケル原子である化合物の具体例としては、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4 -フェニル -5, 5' -ジメチルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4 -フェニル -5, 5' -ジエチルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4 -フェニル -5, 5' -ジ-n-プロピルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4 -フェニル -5, 5' -ジイソプロピルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4 -フェニル -5, 5' -ジシクロヘキシリオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4 -フェニル -5, 5' -ジメトキシオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4 -フェニル -5, 5' -ジエトキシオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4 -フェニル -5, 5' -ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、

【0103】

メチレンビス [(4R) -4 -メチル -5, 5 -ジ-(2-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、メチレンビス [(4R) -4 -メチル -5, 5 -ジ-(3-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、メチレンビス [(4R) -4 -メチル -5, 5 -ジ-(4-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、メチレンビス [(4R) -4 -メチル -5, 5 -ジ-(2-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、メチレンビス [(4R) -4 -メチル -5, 5 -ジ-(3-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、メチレンビス [(4R) -4 -メチル -5, 5 -ジ-(4-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、

【0104】

メチレンビス [スピロ { (4R) -4 -メチルオキサゾリン -5, 1' -シクロ

ブタン}] ニッケルジプロマイド、メチレンビス [スピロ { (4R) - 4 - メチルオキサゾリン - 5, 1' - シクロペンタン}] ニッケルジプロマイド、メチレンビス [スピロ { (4R) - 4 - メチルオキサゾリン - 5, 1' - シクロヘキサン}] ニッケルジプロマイド、メチレンビス [スピロ { (4R) - 4 - メチルオキサゾリン - 5, 1' - シクロヘプタン}] ニッケルジプロマイド、

【0105】

2, 2' - メチレンビス [(4R) - 4 - イソプロピル - 5, 5 - ジメチルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' - メチレンビス [(4R) - 4 - イソプロピル - 5, 5 - ジエチルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' - メチレンビス [(4R) - 4 - イソプロピル - 5, 5 - ジ - n - プロピルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、メチレンビス [(4R) - 4 - イソプロピル - 5, 5 - ジイソプロピルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' - メチレンビス [(4R) - 4 - イソプロピル - 5, 5 - ジシクロヘキシルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' - メチレンビス [(4R) - 4 - イソプロピル - 5, 5 - ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' - メチレンビス [(4R) - 4 - イソプロピル - 5, 5 - ジ - (2 - メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' - メチレンビス [(4R) - 4 - イソプロピル - 5, 5 - ジ - (3 - メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' - メチレンビス [(4R) - 4 - イソプロピル - 5, 5 - ジ - (4 - メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' - メチレンビス [(4R) - 4 - イソプロピル - 5, 5 - ジ - (2 - メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' - メチレンビス [(4R) - 4 - イソプロピル - 5, 5 - ジ - (3 - メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' - メチレンビス [(4R) - 4 - イソプロピル - 5, 5 - ジ - (4 - メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' - メチレンビス [スピロ { (4R) - 4 - イソプロピルオキサゾリン - 5, 1' - シクロブタン}] ニッケルジプロマイド、2, 2' - メチレンビス [スピロ { (4R) - 4 - イソプロピルオキサゾリン - 5, 1' - シクロペンタン}] ニッケルジプロマイド、2, 2' - メチレンビス [スピロ { (4R) - 4 - イソプロピルオキサゾリン - 5, 1' - シクロヘキサン}] ニッケルジプロマイド、

) -4-イソプロピルオキサゾリン-5, 1'-シクロヘキサン] ニッケルジ
ブロマイド、2, 2'-メチレンビス [スピロ { (4R)-4-イソプロピルオ
キサゾリン-5, 1'-シクロヘプタン}] ニッケルジブロマイド、

[0 1 0 6]

2, 2-メチレンビス [(4 R) -4-イソブチル-5, 5-ジメチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) -4-イソブチル-5, 5-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) -4-イソブチル-5, 5-ジ-n-プロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) -4-イソブチル-5, 5-ジ-i-ソブチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) -4-イソブチル-5, 5-ジシクロヘキシルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) -4-イソブチル-5, 5-ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) -4-イソブチル-5, 5-ジ-(2-メチルフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) -4-イソブチル-5, 5-ジ-(3-メチルフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) -4-イソブチル-5, 5-ジ-(4-メチルフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) -4-イソブチル-5, 5-ジ-(2-メトキシフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) -4-イソブチル-5, 5-ジ-(3-メトキシフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4 R) -4-イソブチル-5, 5-ジ-(4-メトキシフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4 R) -4-イソブチルオキサゾリン-5, 1' -シクロブタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4 R) -4-イソブチルオキサゾリン-5, 1' -シクロペンタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4 R) -4-イソブチルオキサゾリン-5, 1' -シクロヘキサン}] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4 R) -4-イソブチルオキサゾリン-5,

1' -シクロヘプタン{ }] ニッケルジプロマイド、

【0107】

2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-tert-ブチル-5, 5-ジメチルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-tert-ブチル-5, 5-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、
 2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-4-tert-ブチル-5, 5-ジ-
 n-プロピルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-tert-ブチル-5, 5-ジ-イソプロピルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-tert-ブチル-5, 5-ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-tert-ブチル-5, 5-ジ- (2-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-tert-ブチル-5, 5-ジ- (3-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-tert-ブチル-5, 5-ジ- (4-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-tert-ブチル-5, 5-ジ- (2-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-tert-ブチル-5, 5-ジ- (3-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-tert-ブチル-5, 5-ジ- (4-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、
 2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4R) -4-tert-ブチルオキサゾリン-5, 1' -シクロブタン{ } }] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4R) -4-tert-ブチルオキサゾリン-5, 1' -シクロペンタン{ } }] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4R) -4-tert-ブチルオキサゾリン-5, 1' -シクロヘキサン{ } }] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4R) -4-tert-ブチルオキサゾリン-5, 1' -シクロヘプタン{ } }] ニッケルジプロマイド、

【0108】

2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジメチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ-n-プロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ-イソプロピルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジシクロヘキシルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ-(2-メチルフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ-(3-メチルフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ-(4-メチルフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ-(2-メトキシフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ-(3-メトキシフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-フェニル-5, 5-ジ-(4-メトキシフェニル)オキサゾリン] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4R) -4-フェニルオキサゾリン-5, 1' -シクロブタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4R) -4-フェニルオキサゾリン-5, 1' -シクロペンタン}] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4R) -4-フェニルオキサゾリン-5, 1' -シクロヘキサン}] ニッケルジブロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ { (4R) -4-フェニルオキサゾリン-5, 1' -シクロヘプタン}] ニッケルジブロマイド、

【0109】

2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジメチルオキサゾ

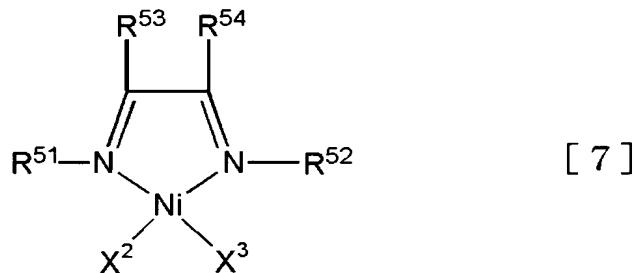
リン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジエチルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー-n-プロピルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー-イソプロピルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジシクロヘキシルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジフェニルオキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー-(2-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー-(3-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー-(4-メチルフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー-(2-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー-(3-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [(4R) -4-ベンジル-5, 5-ジー-(4-メトキシフェニル) オキサゾリン] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ {(4R) -4-ベンジルオキサゾリン-5, 1' -シクロブタン}] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ {(4R) -4-ベンジルオキサゾリン-5, 1' -シクロペンタン}] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ {(4R) -4-ベンジルオキサゾリン-5, 1' -シクロヘキサン}] ニッケルジプロマイド、2, 2' -メチレンビス [スピロ {(4R) -4-ベンジルオキサゾリン-5, 1' -シクロヘプタン}] ニッケルジプロマイド、および上記各ニッケル化合物の対掌体やジアステオマーなどが挙げられる。また、[ヒドロトリス(3, 5-ジメチルピラゾリル) ボレート] ニッケルプロマイド、[ヒドロトリス(3, 5-ジエチルピラゾリル) ボレート] ニッケルプロマイド、[ヒドロトリス(3, 5-ジー-tert-ブチルピラゾリル) ボレート] ニッケルプロマイドなどを挙げることができる。

【0110】

更には、M²がニッケル原子である化合物の具体例としては、上記ニッケル化合物のジブロマイドをジフルオライド、ジクロライド、ジアイオダイド、ジメチル、ジエチル、ジイソプロピル、ジフェニル、ジベンジル、ジメトキシド、ジエトキシド、ジ-n-プロポキシド、ジイソプロポキシド、ジ-n-ブトキシド、ジイソブトキシド、ジ-tert-ブトキシド、ジフェノキシドまたはジ(2,6-ジ-tert-ブチルフェノキシド)に変更した化合物なども例示することができる。

【0111】

また、M²がニッケル原子である化合物の具体例としては、下記一般式 [7] にて示される化合物なども挙げられる。



(式中、R⁵¹およびR⁵²はそれぞれ2, 6-ジイソプロピルフェニル基であり、R⁵³およびR⁵⁴はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基であるか、あるいはR⁵³とR⁵⁴とがいっしょになってアセナフテン基であり、X²およびX³はそれぞれ独立にフッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、フェニル基、ベンジル、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、フェノキシ基である。)

【0112】

また、一般式 [4] で表される金属化合物として、上記のニッケル化合物において、ニッケルをパラジウム、コバルト、ロジウム、またはルテニウムに置き換えた化合物も同様に例示することができる。

【0113】

一般式 [4] で表される金属化合物のうち、M²⁺が鉄である化合物の具体例としては、2, 6-ビス-[1-(2, 6-ジメチルフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄ジクロライド、2, 6-ビス-[1-(2, 6-ジイソプロピルフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄ジクロライド、2, 6-ビス-[1-(2-tert-ブチルフェニルイミノ)エチル]ピリジン鉄ジクロライド、[ヒドロトリス(3, 5-ジメチルピラゾリル)ボレート]鉄クロライド、[ヒドロトリス(3, 5-ジエチルピラゾリル)ボレート]鉄クロライド、[ヒドロトリス(3, 5-ジ-tert-ブチルピラゾリル)ボレート]鉄クロライドや、上記鉄化合物のジクロライドをジブロマイド、ジフルオライド、ジアイオダイド、ジメチル、ジエチル、ジイソプロピル、ジフェニル、ジベンジル、ジメトキシド、ジエトキシド、ジ-n-プロポキシド、ジイソプロポキシド、ジ-n-ブトキシド、ジイソブトキシド、ジ-tert-ブトキシド、ジフェノキシドまたはジ(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシド)に変更した化合物などを例示することができる。

【0114】

また、一般式 [4] で表される金属化合物として、上記の鉄化合物において、鉄をコバルトまたはニッケルに置き換えた化合物も同様に例示することができる。

【0115】

一般式 [4] で表される金属化合物のμ-オキソタイプの金属化合物の具体例としては、μ-オキソビス[イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、μ-オキソビス[イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド]、μ-オキソビス[イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、μ-オキソビス[イソプロピリデン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタンクロライド]、μ-オキソビス[イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(2-フェノキシ)チタンクロライド]、μ-オキソビス[イソプロピリデン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-

er t-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [ジメチルシリレン (シクロペنتアジエニル) (2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [ジメチルシリレン (シクロペنتアジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [ジメチルシリレン (メチルシクロペنتアジエニル) (2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [ジメチルシリレン (メチルシクロペنتアジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペنتアジエニル) (2-フェノキシ) チタンクロライド]、 μ -オキソビス [ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペنتアジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタンクロライド]などが挙げられる。また、これらの化合物のクロライドをフルオライド、プロマイド、アイオダイド、メチル、エチル、イソプロピル、フェニル、ベンジル、メトキシド、エトキシド、n-ブロポキシド、イソブロポキシド、n-ブトキシド、イソブトキシド、tert-ブトキシド、フェノキシドまたは2, 6-ジ-tert-ブチルフェノキシドに変更した化合物などを例示することができる。

【0116】

また、一般式 [4] で表される金属化合物の μ -オキソタイプの金属化合物の具体例としては、ジ- μ -オキソビス [イソプロピリデン (シクロペنتアジエニル) (2-フェノキシ) チタン]、ジ- μ -オキソビス [イソプロピリデン (シクロペنتアジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタン]、ジ- μ -オキソビス [イソプロピリデン (メチルシクロペنتアジエニル) (2-フェノキシ) チタン]、ジ- μ -オキソビス [イソプロピリデン (メチルシクロペنتアジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタン]、ジ- μ -オキソビス [イソプロピリデン (テトラメチルシクロペنتアジエニル) (2-フェノキシ) チタン]、ジ- μ -オキソビス [イソプロピリデン (テトラメチルシクロペنتアジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタン]、ジ- μ -オキソビス [ジメチルシリレン (シクロペنتアジエニル) (2-フェノキシ) チタン]、ジ- μ -オキソビス [ジメチルシリレン (シクロペنتアジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタン]などが挙げられる。

メチルシリレン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタン】、ジ- μ -オキソビス【ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタン】、ジ- μ -オキソビス【ジメチルシリレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタン】、ジ- μ -オキソビス【ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタン】、ジ- μ -オキソビス【ジメチルシリレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタン】などが挙げられる。

【0117】

化合物（B）において、金属原子がニッケル原子である化合物の他の具体例として、塩化ニッケル、臭化ニッケル、よう化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、過塩素酸ニッケル、酢酸ニッケル、トリフルオロ酢酸ニッケル、シアン化ニッケル、蔥酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、ビス（アリル）ニッケル、ビス（1，5-シクロオクタジエン）ニッケル、ジクロロ（1，5-シクロオクタジエン）ニッケル、ジクロロビス（アセトニトリル）ニッケル、ジクロロビス（ベンゾニトリル）ニッケル、カルボニルトリス（トリフェニルホスфин）ニッケル、ジクロロビス（トリエチルホスфин）ニッケル、ジアセトビス（トリフェニルホスфин）ニッケル、テトラキス（トリフェニルホスфин）ニッケル、ジクロロ[1，2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン]ニッケル、ビス[1，2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン]ニッケル、ジクロロ[1，3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン]ニッケル、ビス[1，3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン]ニッケル、テトラアミンニッケルナイトレート、テトラキス（アセトニトリル）ニッケルテトラフルオロボレート、ニッケルフタロシアニンなどが挙げられる。

【0118】

化合物（B）において、金属原子がバナジウム原子である化合物の具体例としては、バナジウムアセチルアセトナート、バナジウムテトラクロライド、バナジウムオキシトリクロライドなどが挙げられ、金属原子がサマリウム原子である化合物の具体例としてはビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）サマリウムメ

チルテトラヒドロフランなどが挙げられ、金属原子がイッテルビウム原子である化合物の具体例としてはビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）イッテルビウムメチルテトラヒドロフランなどが挙げられる。

【0119】

上記した化合物（B）に用いられる金属化合物は一種類のみを用いても、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0120】

化合物（B）としては、好ましくは上記の一般式〔4〕で表される金属化合物であり、より好ましくは、上記一般式〔4〕におけるM²⁺が周期律表の第4族原子である金属化合物であり、更に好ましくは一般式〔3〕におけるL²⁻としてシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を少なくとも一つ有する金属化合物である。

【0121】

本発明の付加重合用触媒に用いられる化合物（C）としては、公知の有機アルミニウム化合物が使用できる。好ましくは、下記一般式〔8〕で示される有機アルミニウム化合物である。



（式中、dは0 < d ≤ 3を満足する数を表す。R⁶は炭化水素基を表し、R⁶が複数ある場合は、複数あるR⁶は同一であっても異なっていてもよい。Yは水素原子、ハロゲン原子、炭化水素オキシ基を表し、Yが複数ある場合は、複数あるYは同一であっても異なっていてもよい。）

【0122】

一般式〔8〕におけるR⁶として好ましくは炭素原子数1～24の炭化水素基であり、より好ましくは炭素原子数1～24のアルキル基である。具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ヘキシル基、2-メチルヘキシル基、n-オクチル基等が挙げられ、好ましくはエチル基、n-ブチル基、イソブチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基である。

【0123】

一般式 [8] のYがハロゲン原子である場合の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくは塩素原子である。

【0124】

一般式 [8] のYにおける炭化水素オキシ基としては、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基が好ましい。

【0125】

一般式 [8] のYにおけるアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、ネオペントキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ドデシルオキシ基、n-ペンタデシルオキシ基、n-エイコシルオキシ基などが挙げられる。

これらのアルコキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基等で置換されていてもよい。

【0126】

一般式 [8] のYにおけるアルコキシ基としては、炭素原子数1～24のアルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基である。

【0127】

一般式 [8] のYにおけるアリールオキシ基としては、例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 3-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、n-プロ

ピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、n-ブチルフェノキシ基、sec-ブチルフェノキシ基、tert-ブチルフェノキシ基、n-ヘキシルフェノキシ基、n-オクチルフェノキシ基、n-デシルフェノキシ基、n-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などが挙げられる。

これらのアリールオキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基等で置換されていてもよい。

【0128】

一般式 [8] のYにおけるアリールオキシ基としては炭素原子数6～24のアリールオキシ基が好ましい。

【0129】

一般式 [8] のYにおけるアラルキルオキシ基としては例えばベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2, 3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(n-プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(n-ブチルフェニル)メトキシ基、(sec-ブチルフェニル)メトキシ基、(tert-ブチルフェニル)メトキシ基、(n-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(n-オクチルフェニル)メトキシ基、(n-デシルフェニル)メトキシ基、(n-テトラデシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセンルメトキシ基などが挙げられる。

これらのアラルキルオキシル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基等で置換されていてもよい。

【0130】

一般式 [8] のYにおけるアラルキルオキシ基としては炭素原子数7～24のアラルキルオキシ基が好ましく、より好ましくはベンジルオキシ基である。

【0131】

一般式 [8] で表される有機アルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジ-n-プロピルアルミニウムクロライド、ジ-n-ブチルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジ-n-ヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、n-プロピルアルミニウムジクロライド、n-ブチルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、n-ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジ-n-プロピルアルミニウムハイドライド、ジ-n-ブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジ-n-ヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド；メチル（ジメトキシ）アルミニウム、メチル（ジエトキシ）アルミニウム、メチル（ジ-tert-ブトキシ）アルミニウム等のアルキル（ジアルコキシ）アルミニウム；ジメチル（メトキシ）アルミニウム、ジメチル（エトキシ）アルミニウム、ジメチル（tert-ブトキシ）アルミニウム等のジアルキル（アルコキシ）アルミニウム；メチル（ジフェノキシ）アルミニウム、メチルビス（2, 6-ジイソプロピルフェノキシ）アルミニウム、メチルビス（2, 6-ジフェニルフェノキシ）アルミニウム等のアルキル（ジアリールオキシ）アルミニウム；ジメチル（フェノキ

シ) アルミニウム、ジメチル（2, 6-ジイソプロピルフェノキシ）アルミニウム、ジメチル（2, 6-ジフェニルフェノキシ）アルミニウム等のジアルキル（アリールオキシ）アルミニウム等を例示することができる。

【0132】

これらの中で、好ましくはトリアルキルアルミニウムであり、さらに好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ-*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウムまたはトリ-*n*-オクチルアルミニウムであり、特に好ましくはトリイソブチルアルミニウムまたはトリ-*n*-オクチルアルミニウムである。

【0133】

上記の有機アルミニウム化合物は一種類のみを用いても、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0134】

本発明の付加重合用触媒において、化合物（A）と化合物（B）の使用量比（モル比）は、特に限定されることはないが、化合物（A）と化合物（B）のモル比は通常化合物（A）：化合物（B）=1：1～10000：1であり、好ましくは化合物（A）：化合物（B）=1：1～5000：1であり、さらに好ましくは化合物（A）：化合物（B）=1：1～1000：1である。化合物成分（C）を使用する場合の化合物（B）と化合物（C）の使用量比（モル比）は通常化合物（B）：化合物（C）=0.1～1：10000であり、好ましくは化合物（B）：化合物（C）=1：1～1：1000である。

【0135】

本発明の付加重合用触媒としては、成分（A）および成分（B）、場合によつてはさらに成分（C）を予め接触させて得られた反応物を用いてもよく、重合反応装置中に別々に投入して用いてもよい。それらの内の任意の2つの成分を予め接触させて、その後もう一つの成分を接触させてもよい。

【0136】

本発明の付加重合用触媒を用いる付加重合体の製造において使用出来る付加重合性单量体としては、炭素原子数2～100個からなるオレフィン、ジオレフィ

ン、環状オレフィン、アルケニル芳香族炭化水素、極性モノマーのいずれをも用いることができ、同時に2種以上のモノマーを用いることもできる。

これらの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペントン、5-メチル-1-ヘキセン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、ビニルシクロヘキサン等のオレフィン；1, 5-ヘキサジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 4-ペントジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペニタジエン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、ノルボルナジエン、5-メチレン-2-ノルボルネン、1, 5-シクロオクタジエン、5, 8-エンドメチレンヘキサヒドロナフタレン、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ヘキサジエン、1, 3-オクタジエン、1, 3-シクロオクタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン等のジオレフィン；ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-ブチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロデセン、トリシクロウンデセン、ペンタシクロペニタデセン、ペンタシクロヘキサデセン、8-メチルテトラシクロドデセン、8-エチルテトラシクロドデセン、5-アセチルノルボルネン、5-アセチルオキシノルボルネン、5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-エトキシカルボニルノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-シアノノルボルネン、8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-メチル-8-テトラシクロドデセン、8-シアノテトラシクロドデセン等の環状オレフィン；アルケニルベンゼン（スチレン、2-フェニルプロピレン、2-フェニルブテン、3-フェニルプロピレン等）、アルキルスチレン（p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-エチルスチレン、m-エチルスチレン、o-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、3, 5-ジメチルスチレン、3-メチル-5-エチルスチレン、p-第3級ブチルスチレン、p-第2級ブチルスチレンなど）

、ビスアルケニルベンゼン（ジビニルベンゼン等）、アルケニルナフタレン（1-ビニルナフタレン等）等のアルケニル芳香族炭化水素； α ， β -不飽和カルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、ビシクロ（2，2，1）-5-ヘプテン-2，3-ジカルボン酸等）およびその金属塩（該金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等）、 α ， β -不飽和カルボン酸エステル（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル等）、不飽和ジカルボン酸（マレイン酸、イタコン酸等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等）、不飽和カルボン酸グリシジルエステル類（アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル等）、環状エーテル（エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1-ヘキセンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、テトラヒドロフラン等）等の極性モノマーなどが挙げられる。

【0137】

本発明の付加重合用触媒は、これらの付加重合性单量体の単独重合または共重合に適用できる。共重合体を構成する付加重合性单量体の具体例としては、エチレンとプロピレン、エチレンと1-ブテン、エチレンと1-ヘキセン、プロピレンと1-ブテン等が例示される。

【0138】

本発明の付加重合用触媒はオレフィン重合用触媒として特に好適であり、オレフィン重合体の製造方法に好適に用いられる。かかるオレフィン重合体として特に好ましくはエチレンと α -オレフィンとの共重合体であり、中でもポリエチレン結晶構造を有するエチレンと α -オレフィンとの共重合体が好ましい。ここで α -オレフィンとして好ましくは、炭素原子数3～8の α -オレフィンであり、具体的には1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。

【0139】

本発明の付加重合体の製造における付加重合性单量体の重合方法は、特に制限はされるものではなく、例えば、脂肪族炭化水素（ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等）、芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン等）またはハロゲン化炭化水素（メチレンジクロライド等）を溶媒として用いる溶媒重合もしくはスラリー重合；液状单量体中で重合を実施するバルク重合；ガス状の单量体中で重合を実施する気相重合；高温高圧下に超臨界流体状態で重合を実施する高圧法等が挙げられる。重合形式としてはバッチ式、連続式いずれでも可能である。

【0140】

化合物（A）～（C）を反応器に供給する方法としては、特に制限されるものではない。各化合物を固体状態で供給する方法、水分や酸素等の触媒を失活させる成分を十分に取り除いた炭化水素溶媒に溶解させた溶液、または懸濁もしくはスラリー化させた状態で供給する方法等が挙げられる。

【0141】

化合物（A）～（C）を溶液で用いる場合、化合物（A）および化合物（C）の濃度は、金属原子換算でそれぞれ通常0.0001～100モル／リットル、好ましくは0.01～10ミリモル／リットルである。化合物（B）の濃度は、金属原子換算で通常0.0001～100ミリモル／リットル、好ましくは0.01～10ミリモル／リットルである。

【0142】

重合温度は通常−100℃～350℃、好ましくは−20℃～300℃、より好ましくは20℃～300℃である。重合圧力は通常0.1～350MPaであり、好ましくは0.1～300MPaであり、より好ましくは0.1～200MPaである。重合時間は一般的に、目的とする付加重合体の種類、反応装置により適宜決定されるが、1分間～20時間の範囲をとることができる。また、付加重合体の分子量を調節するために、水素等の連鎖移動剤を添加してもよい。

【0143】

【実施例】

以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。

実施例中の各項目の測定値は、下記の方法で測定した。

【0144】

(1) 共重合体中の α -オレフィン単位含有量(短鎖分岐度)

得られたポリマー中の α -オレフィン単位含有量(短鎖分岐度)は、赤外吸収スペクトルから求めた。尚、測定ならびに計算は、文献(Die Makromolekulare Chemie, 177, 449 (1976) McRae, M. A., Madams, W. F.)記載の方法に従い、 α -オレフィン由来の特性吸収を利用して実施した。赤外吸収スペクトルは、赤外分光光度計(日本分光工業社製 FT-IR 7300)を用いて測定した。

【0145】

(2) 極限粘度 [η]

ウベローデ型粘度計を用い、135°Cでテトラリン溶液中で測定した。

【0146】

(3) 分子量および分子量分布

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、下記の条件で測定した。検量線は標準ポリスチレンを用いて作成した。分子量分布は重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)で評価した。

機種： ミリポアウォーターズ社製 150C型

カラム： TSK-GEL GMH-HT 7.5×600×2本

測定温度：140°C

溶媒： オルトジクロロベンゼン、

測定濃度：5mg/5ml

【0147】

[実施例1]

(1) ビスマス化合物の調整

アルゴン置換した300ml四つ口フラスコにトリフェニルビスマス9.88g(22.4mmol)、トルエン100mlを入れ、室温で攪拌した。これにペンタフルオロフェノール12.6g(68.5mmol)のトルエン100ml溶液を滴下した。滴下終了後、室温で15.5時間攪拌を行った。その後、ト

ルエン還流条件下で4時間、室温で18時間、トルエン還流条件下で7時間、室温で17時間、順次反応を行った。生じた黄色針状結晶を濾別し、室温で減圧下乾燥を行うことにより、黄色結晶（以下、化合物Aと称する。）12.6gを得た。

次に、アルゴン置換した100ml四つ口フラスコに、化合物A 0.967g (1.14mmol)、トルエン30mlを入れた。これに室温で、ジフェニルシランジオール0.243g (1.13mmol)、トルエン10mlを加えた。還流条件下、6時間攪拌を行った。攪拌を止めて静置したところ、白色沈殿が生成しており、上澄みは黄色透明液であった。減圧下揮発成分を留去し、乾燥することにより、白色結晶を得た。

【0148】

(2) 付加重合体の製造

内容積400mlの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてヘキサン190ml、コモノマーとして1-ヘキセン10mlを仕込み、反応器を70℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を0.6MPaに調整しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム (1mmol/ml トルエン溶液) 0.25ml (250μmol) を投入し、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド (2μmol/ml トルエン溶液) 0.5ml (1μmol) を投入し、続いて上記(1)で得られた白色結晶43.3mgを投入した。全圧を一定に保つようにエチレンをフィードしながら70℃で、30分間重合を行った。その結果、エチレン/1-ヘキセン共重合体2.06gが得られた。重合活性 $4.1 \times 10^6 \text{ g/mol Zr/time}$ 、SCB = 15.5、Mw = 92000、Mw/Mn = 2.5であった。

【0149】

[比較例1]

内容積400mlの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてヘキサン190ml、コモノマーとして1-ヘキセン10mlを仕込み、反応器を70℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を0.6MPaに調整しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム (1mmol/ml トルエン溶液) 0.25ml (250μmol) を投入し、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド (2μmol/ml トルエン溶液) 0.5ml (1μmol) を投入し、続いて上記(1)で得られた白色結晶43.3mgを投入した。全圧を一定に保つようにエチレンをフィードしながら70℃で、30分間重合を行った。その結果、エチレン/1-ヘキセン共重合体2.06gが得られた。重合活性 $4.1 \times 10^6 \text{ g/mol Zr/time}$ 、SCB = 15.5、Mw = 92000、Mw/Mn = 2.5であった。

mol/ml トルエン溶液) 0. 25 ml (250 μmol) を投入し、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド (2 $\mu\text{mol}/\text{ml}$ トルエン溶液) 0. 5 ml (1 μmol) を投入し、続いてトリフェニルビスマス 4.9 . 8 mg (113 μmol) を投入した。全圧を一定に保つようにエチレンをフィードしながら70°Cで、30分間重合を行った。その結果、エチレン/1-ヘキセン共重合体が痕跡量しか得られなかった。

【0150】

[比較例2]

内容積400 mlの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換後、溶媒としてヘキサン190 ml、コモノマーとして1-ヘキセン10 mlを仕込み、反応器を70°Cまで昇温した。昇温後、エチレン圧を0. 6 MPaに調整しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム (1 mol/ml トルエン溶液) 0. 25 ml (250 μmol) を投入し、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド (2 $\mu\text{mol}/\text{ml}$ トルエン溶液) 0. 5 ml (1 μmol) を投入し、続いて実施例1(1)で合成した化合物A 60. 9 mg (71. 6 μmol) を投入した。全圧を一定に保つようにエチレンをフィードしながら70°Cで、30分間重合を行った。その結果、エチレン/1-ヘキセン共重合体が痕跡量しか得られなかった。

【0151】

[比較例3]

(1) ビスマス化合物の調整

アルゴン置換した100 ml四つ口フラスコに、実施例1(1)で合成した化合物A 1. 06 g (1. 25 mmol)、トルエン30 mlを入れた。これに室温で、ジフェニルシランジオール 0. 125 g (0. 578 mmol)、トルエン10 mlを加えた。還流条件下、3時間攪拌を行った。室温で、終夜静置すると、針状結晶が生じていた。結晶を濾別し減圧下乾燥した後、この結晶70. 2 mgを別途用意したフラスコに取り、トルエン10 mlを加えスラリーとした。

(2) 付加重合体の製造

内容積400 mlの攪拌機付きオートクレーブを真空乾燥してアルゴンで置換

後、溶媒としてヘキサン190ml、コモノマーとして1-ヘキセン10mlを仕込み、反応器を70℃まで昇温した。昇温後、エチレン圧を0.6MPaに調整しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム(1mmol/mlトルエン溶液)0.25ml(250μmol)を投入し、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライド(2μmol/mlトルエン溶液)0.5ml(1μmol)を投入し、続いて上記(1)で得られたスラリー5mlを投入した。全圧を一定に保つようにエチレンをフィードしながら70℃で、30分間重合を行った。その結果、エチレン/1-ヘキセン共重合体が痕跡量しか得られなかった。

【0152】

【発明の効果】

以上詳述したとおり、本発明により、重合活性に優れる付加重合用触媒の成分に用いられる金属化合物、該金属化合物からなる付加重合用触媒成分、該付加重合用触媒成分を用いてなる付加重合用触媒、および該付加重合用触媒を用いる付加重合体の製造方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重合活性に優れる付加重合用触媒の成分に用いられる金属化合物、該金属化合物からなる付加重合用触媒成分、該付加重合用触媒成分を用いてなる付加重合用触媒、及び該付加重合用触媒を用いる付加重合体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 下記成分 (a) ~ (c) を接触させてなる化合物であって、成分

(a) 1モル当たり、成分 (b) の接触処理量が0.1~8モル、成分 (c) の接触処理量が0.5~8モルである化合物。

(a) $M^1 L^1_r$ で表される化合物

(b) $R^{1_{s-1}} T H$ で表される化合物

(c) $R^{2_{4-n}} J (OH)_n$ で表される化合物

(M^1 : 周期律表第12~15族の金属原子、 r : M^1 の原子価、 L^1 : 水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基又は炭化水素オキシ基、 T : 周期律表第15族又は第16族の非金属原子、 s : T の原子価、 R^1 : 電子吸引性基又は電子吸引性基を含有する基、 n : 2又は3、 J : 周期律表第14族の非金属原子、 R^2 : 炭化水素基)

【選択図】 なし

特願2003-011084

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社